

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



УКРАЇНА

(19) UA (11) 10393 (13) A(51) B 01 J 3/06; C 04 B 41/50ДЕРЖАВНЕ
ПАТЕНТНЕ
ВІДОМСТВООПИС ДО ПАТЕНТУ
НА ВІНАХІДбез проведення експертизи по суті
на підставі Постанови Верховної Ради України
№ 3769-XII від 23.XII. 1993 р.Публікується
в редакції заявника

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ПОКРИТТЯ З ВУГЛЕЦЮ НА ВИРОБАХ З КАРБІДУ КРЕМНІЮ

1

- (21) 94041927
(22) 13.04.94
(24) 25.12.96
(46) 25.12.96. Бюл. № 4
(56) J.X. Li, Y. Matsuo, S. Kimura, Improvement of Thermal stability of SiC fiber by CVD-C, SiC coating, J. Ceram. Soc. Jap., 1991, v. 99, № 2, p. 127 - 1211.
(72) Гогоці Юрій Георгійович
(73) Гогоці Юрій Георгійович (UA)

2

- (57) Способ получения углеродного покрытия на изделиях из карбида кремния, включающий обработку карбида кремния при повышенной температуре, отличающийся тем, что изделия из карбида кремния обрабатывают водяным паром при температуре 300 - 800°C, давлении равном или выше 5 МПа и соотношении карбида кремния и воды 1 : (0,5 - 50).

Изобретение относится к способам получения неорганических покрытий на изделиях из карбида кремния и может быть использовано для получения углеродных покрытий, в частности графито и алмазоподобных на карбидокремниевых подложках любой конфигурации.

Нанесение слоя графитоподобного углерода на поверхность карбида кремния позволяет получить антифрикционные и электропроводные покрытия, которые используются в качестве теплоотводящих покрытий и широкозонных полупроводников в электронике, защитных покрытий в оптике и металлообработке, а также в качестве абразивных покрытий.

Наиболее близким к изобретению является способ получения углеродного покрытия, включающий обработку изделий из карбида кремния при повышенной температуре, при этом обработку изделий проводят

в газовой среде при температуре 1200 - 1300°C и повышенном давлении [1].

Известным способом можно получить графитоподобные покрытия на изделиях простой формы и невозможно получить алмазные и алмазоподобные покрытия, а также графитоподобные, алмазные и алмазоподобные покрытия на изделиях сложной формы.

Задача, решаемая изобретением, заключается в усовершенствовании способа получения углеродного покрытия на изделиях из карбида кремния, в котором условия нанесения покрытия (температура и давление) и соотношение карбида кремния и воды позволяют получить необходимую структуру покрытия (алмаз, графит или аморфный углерод) на изделиях любой формы.

Поставленная задача решается тем, что в способе получения углеродного покрытия на изделиях из карбида кремния, включающем обработку карбида кремния при повы-

иенной температуре. согласно изобретению изделия из карбида кремния обрабатывают водяным паром при температуре 300 – 800 °С, давлении, равном или выше 5 МПа и соотношении карбида кремния и воды 1 : 0,5 – 1 : 50.

Заявляемый гидротермальный способ получения углеродных покрытий позволяет наносить покрытия на изделия из карбида кремния сложной формы, такие как порошки, волокна, нитевидные кристаллы, пластины, так как все они равномерно омываются водой (перегретым паром), и осуществляется при более низких температурах, чем известные способы. Он позволяет получить как графитовые покрытия с низкой прочностью и коэффициентом трения, необходимые для композитов, так и алмазные и алмазоподобные покрытия на карбиде кремния, которые отличаются высокой твердостью и износостойкостью. Заявляемый способ позволяет получать алмаз неизвестным ранее методом без применения плазмы или сверхвысоких давлений.

Процесс получения углеродного покрытия на поверхности карбида кремния протекает по следующей реакции:



Полученный углерод на поверхности карбида кремния образует покрытие в виде графита или тонкого алмазного слоя в зависимости от режимов ведения процесса, а образовавшийся диоксид кремния (SiO_2) полностью растворяется в воде и удаляется в процессе синтеза и последующей промывки.

Давление, при котором протекает процесс, должно быть не ниже 5 МПа, т.к. при более низких температурах и давлении покрытие не образуется. Верхнее значение используемых давлений ограничивается только технической возможностью или экономической целесообразностью.

Изобретение иллюстрируется графическими материалами, представленными на фиг. 1 и 2.

На фиг. 1 представлен Рамановский спектр алмазоподобного покрытия, полученного на карбидокремниевом волокне.

Пик при 1336 см^{-1} соответствует алмазу с сильно разупорядоченной структурой. Условия получения такого покрытия приведены в таблице 1, № 13.

На фиг. 2 представлена растровая электронная микрофотография, показывающая образование кристаллического алмазного покрытия на поверхности кристалла. Условия получения такого покрытия приведены в таблице 1, № 10.

Способ осуществляют следующим образом.

Карбидокремниевое изделие (усы, порошки, волокна, пластины) помещают в автоклав с водой при соотношении $\text{SiC} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 0,5 - 1 : 50$, нагревают до 300 – 800 °С, при давлении не менее 5 МПа выдерживают 0,5 – 100 часов. Время определяют в зависимости от желаемой толщины покрытия. Автоклав охлаждают до комнатной температуры, изделия промывают дистиллированной водой и сушат.

Полученные изделия с нанесенными покрытиями анализировали для определения состава, характера и толщины покрытия.

Появление и структуру графитоподобного и аморфного углерода регистрировали с помощью Рамановской спектроскопии. Толщину углеродного покрытия измеряли с помощью трехмерного анализа методом Оже-электронной спектроскопии или путем растровой электронной микроскопии поперечного сечения карбидокремниевое изделие. По данным Рамановской спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии образующийся слой представляет собой микрокристаллический графит.

Образование алмазоподобного углерода или алмазов регистрировали с помощью микро-Рамановской спектроскопии при длине волны лазера 488 нм и инфракрасной спектроскопии. В последнем случае для получения спектров образец смешивали с бромидом калия (KBr), прессовали таблетки из полученной смеси и регистрировали спектры с помощью инфракрасного Фурье-спектрометра. Рамановские спектры получали непосредственно с кристаллов алмаза или выбранных участков поверхности покрытия под оптическим микроскопом при размере пучка ~ 1 мкм.

Морфологию и размер кристаллов определяли с помощью электронной микроскопии.

Толщина и структура полученных покрытий в зависимости от параметров способа приведены в таблице.

По предлагаемому способу получали покрытия на волокнах, порошках и монокристаллах из карбида кремния (таблица 1).

Волокна карбида кремния состоят из нанокристаллов $\beta\text{-SiC}$, соединенных прослойками аморфного оксикарида кремния SiC_xO_y (состав, мас. % Si – 56, С – 32,0–12).

В процессе получения покрытий кислород вымывается перегретым паром в виде $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и не оказывает влияние на ход процесса. Остальные использованные карбидокремниевые материалы (порошок и кристаллы) содержали очень малые количества кислорода адсорбированного на поверх-

хности и показали такие же по составу покрытия, как и волокна.

П р и м е р 1 (табл. 1, № 5). Волокна карбида кремния помещали в автоклав с водой в соотношении 1 : 10, нагревали до температуры 300°C и при давлении 5 МПа выдерживали 2,5 часа. Полученное равномерное покрытие представляло собой аморфный углерод толщиной 0,05 мкм.

П р и м е р 2 (табл. 1, № 8). Порошок карбида кремния помещали в автоклав с водой в соотношении 1 : 10, нагревали до температуры 800°C и при давлении 100 МПа выдерживали 1 час, охлаждали, промывали и сушили. Покрытие из графита толщиной 0,2 мкм было равномерным.

П р и м е р 3 (табл. 1, № 10). Монокристаллы карбида кремния помещали в автоклав с водой при соотношении 1 : 5, нагревали до 600°C и при давлении 100 МПа выдерживали 25 часов. Получали равномерное алмазное покрытие толщиной 2 мкм.

Сравнение свойств карбидокремниевых волокон после нанесения покрытия по заяв-

ляемому способу с прототипом (таблица 2) показало, что их предел прочности на растяжение несколько выше, несмотря на то, что покрытие, нанесенное по заявляемому способу толще, чем в прототипе (увеличение толщины покрытия обычно приводит к снижению прочности). Стойкость алмазоподобного углерода к окислению выше, чем стойкость графита. Толщина волокна после покрытия по заявляемому способу уменьшается по сравнению с исходной толщиной 12 мкм за счет превращения поверхностного слоя материала в углерод, а толщина волокна после нанесения покрытия по прототипу увеличивается. Увеличение толщины волокна приводит к увеличению размера дефектов и снижению прочности композитов, в которых применяются данные волокна. Уменьшение температуры обработки поверхности в 2 раза с 1200 до 600°C предотвращает рекристаллизацию волокна и повышает стабильность его свойств. Заявляемый способ может быть применен и в тех случаях, когда использование прототипа невозможно из-за сложной формы изделий.

Т а б л и ц а 1

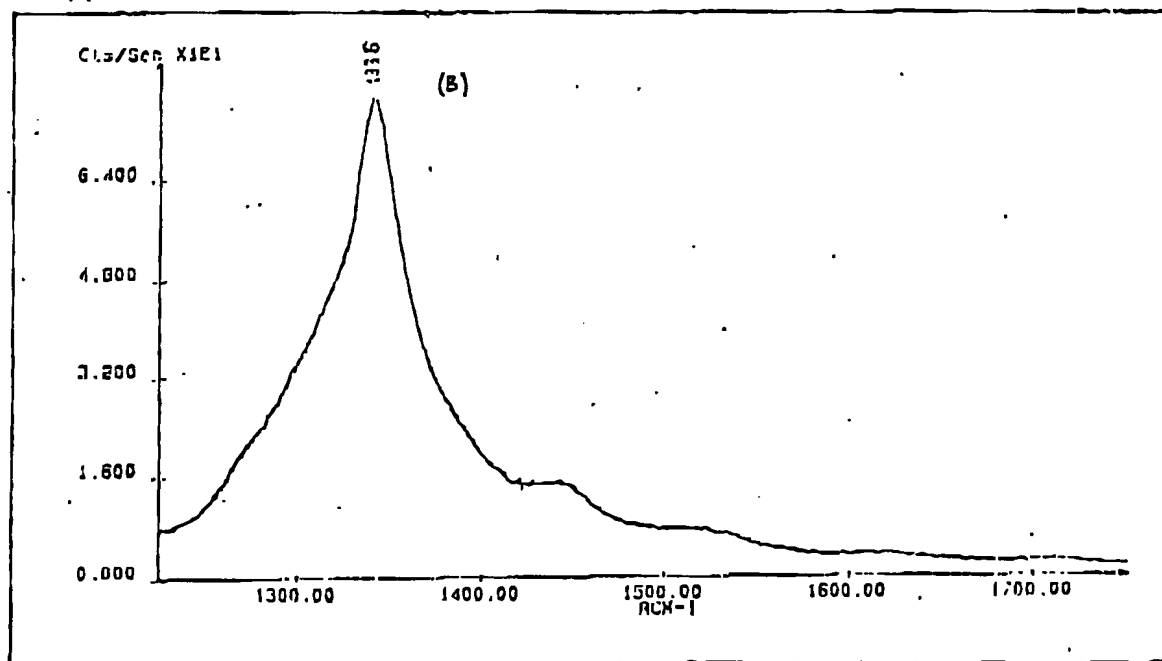
№ п/п	Соотношение SiC:H ₂ O	Давление, МПа	Температура, °С	Время, час	Толщина покрытия, мкм	Форма углерода	Подложка	Примечание
1	1:10	0,1	400	2,5	0	-	волокно	Покрывание не образуется
2	1:10	100	200	100	0	-	порошок	Покрывание не образуется
3	1:0,2	100	600	25	0	-	монокристаллы	Покрывание не образуется, на пов. осаждаются SiO ₂
4	1:100	100	600	25	0	-	монокристаллы	Покрывание не образуется
5	1:10	5	300	2,5	0,05	аморфный углерод	волокно	Покрывание равномерное
6	1:10	100	400	2,5	1	аморфный углерод+графит	волокно	Покрывание равномерное
7	1:10	200	500	5	4	графит	порошок	-
8	1:10	100	800	1	0,2	графит	порошок	-
9	1:10	100	600	2,5	0,3	-	-	-
10	1:5	100	600	25	2	алмаз	монокристаллы	-
11	1:10	20	750	2,5	1,5	-	волокно	-
12	1:1	100	400	24	2	графит	волокно	-
13	1:0,5	100	600	1	0,5	алмазоподобный углерод	волокно	-
14	1:50	100	400	25	1,5	род	волокно	-
Прототип		0,01	1200	0,5	0,3	графит		

П р и м е ч а н и е: повышение давления свыше 200 МПа и температуры свыше 800°С не приводит к заметному улучшению качества покрытия и ускорению процесса.

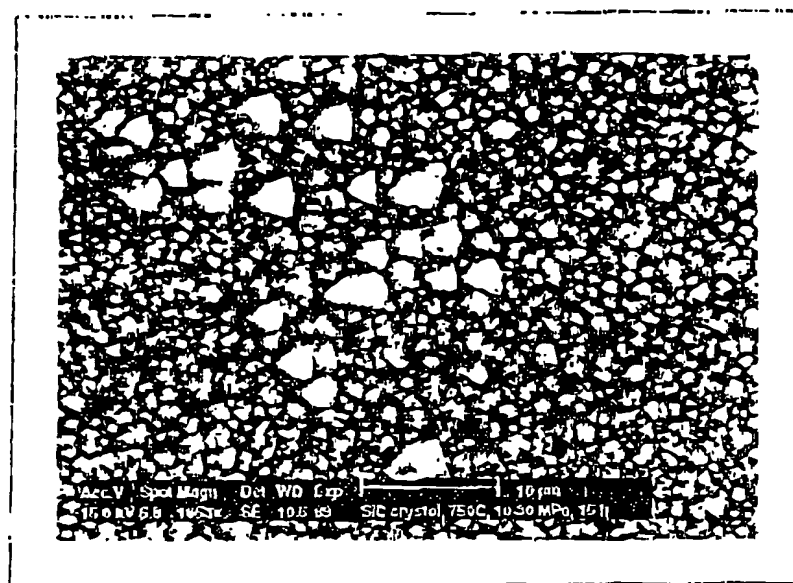
Таблица 2

Сравнение свойств карбидокремниевых волокон с покрытиями по заявляемому способу и прототипу

Способ получения покрытия	Рекристаллизация	Толщина покрытия (мкм)	Форма углерода	Прочность на растяжение (МПа)	Температура начала окисления (°C)	Толщина в локна с покрытием (мкм)
По заявляемому (№ 13)	нет	0,5	алмазоподобный	2450	600	11,5
Прототип	есть	0,3	графит	2300	400	12,6



Фиг. I



Фиг. 2

Упорядник Ю.Гагоци

Техред М.Моргентал

Коректор М.Самборська

Замовлення 4011

Тираж

Підписне

Державне патентне відомство України,
254655, ГСП, Київ-53, Львівська пл., 8

Відкрите акціонерне товариство "Патент", м. Ужгород, вул.Гагаріна, 101